

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2001年12月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2001-395801  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号 JP2001-395801  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

願人 日本合成化学工業株式会社  
Applicant(s):

2007年12月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

肥塚雅博



出証番号 出証特2007-3071685

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-131

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

    【氏名】 北村 秀一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

    【氏名】 水谷 知由

【特許出願人】

    【識別番号】 000004101

    【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

    【代表者】 下坂 雅俊

    【電話番号】 0726(43)2207

    【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 知的財産グループ

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 061012

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリビニルアルコール系フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) との比 ( $\alpha/\beta$ ) が10以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 2】 ガラス転移温度が20℃以下であることを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 3】 ケン化度が異なる2種以上のポリビニルアルコール系樹脂を含有してなる樹脂組成物を製膜してなることを特徴とする請求項1又は2記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 4】 樹脂組成物が、ケン化度の異なる2種のポリビニルアルコール系樹脂からなり、かつケン化度の低い方のポリビニルアルコール系樹脂 (A) のケン化度とケン化度の高い方のポリビニルアルコール系樹脂 (B) のケン化度の差が3モル%以上であることを特徴とする請求項3記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 5】 ポリビニルアルコール系樹脂 (A) のケン化度が70モル%以上82モル%未満、ポリビニルアルコール系樹脂 (B) のケン化度が82モル%以上であることを特徴とする請求項4記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 6】 ポリビニルアルコール系樹脂 (A) とポリビニルアルコール系樹脂 (B) の含有割合が50/50～90/10 (重量比) であることを特徴とする請求項4又は5記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 7】 更に、平均粒子径が1～10  $\mu\text{m}$  の無機粉体 (C) を含有してなることを特徴とする請求項1～6いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 8】 更に、可塑剤 (D) を含有してなることを特徴とする請求項1～7いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 9】 薬剤包装に用いることを特徴とする請求項 1 ～ 8 いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【請求項 10】 充填する薬剤が常温において液体であることを特徴とする請求項 9 記載のポリビニルアルコール系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷水溶解性に優れたポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）系フィルムに関し、更に詳しくは、高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、PVA系フィルムは、その水溶性を生かして、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材、等に用いられている。

中でも、農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装用途では、使用時に一々計量する手間が省けるうえ、手を汚したりすることもないという利点がある。

これらに用いられる水溶性フィルムのPVAとしては、水溶解性、特に低温（冷）水溶解性を有するケン化度80～90モル%程度のPVAが一般的である。

【0003】

しかし、これら低ケン化度PVAのみでは、低温での溶解性がまだまだ不十分であったり、アルカリ性物質を内包する場合にはアルカリ性物質との接触でケン化が進み冷水溶解性が低下したり、湿度の影響により皺や伸び等のフィルム外観変化を起こしたりといった問題などがあった。

【0004】

かかる対策として、冷水溶解性を改良すべく、例えば①特公昭43-1487号公報では、ケン化度97モル%以上の高ケン化PVAとケン化度75～92モ

ル%の低ケン化PVAと澱粉からなるPVA系フィルムが、②特開平63-168437号公報では、オキシアルキレン基、スルホン酸基、カチオン性基の少なくとも一種を含有するPVAを製膜してなるアルカリ性物質包装用PVAフィルムが、③特開平10-60207号公報では、アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性PVAと平均粒径が150 $\mu$ m以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなる水溶性フィルムが、それぞれ提案されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記①～③の開示技術では、冷水溶解性は改善されているものの、更なる速溶性が求められる用途においてはまだまだ満足のいくものではなく、また、高湿度下に放置した場合には皺や伸び等によるフィルムの外観変化が生じるなど問題が残るものであり、更なる改善が求められている。

#### 【0006】

そこで、本発明ではこのような背景下において、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムを提供することを目的とするものである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

しかるに、本発明者等はかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であるPVA系フィルムが上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

#### 【0008】

尚、「20℃の水に10分以内で溶解する」というのは、フィルムを5cm×5cmのサイズにサンプリングし、かかるサンプルを治具に固定して、1リットルビーカーに入った20℃の水(1リットル)中に浸漬し、スターラーにより攪拌しながら、サンプルが溶解するまでの時間が10分以内であることをいい、ここで溶解とはかかるサンプルが視認できなくなることをいうが、このとき直径1

mm以下の不溶微粒子が分散している場合も本発明では溶解の意味に含めるものである。

#### 【0009】

また、「乾燥雰囲気」とは、水分率1000ppm以下の状態のことをいい、更に、「貯蔵弾性率」とは、フィルムに特定周波数の振動を与えたときに測定される値で、本発明においては、調湿型粘弾性測定装置を用いて、①20℃、乾燥雰囲気条件下で、測定周波数2Hz、-50～150℃まで昇温速度3℃/minでフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率( $\alpha$ )とし、②20℃、80%RH条件下で、測定周波数2Hz、10～50℃まで昇温速度3℃/minでフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率( $\beta$ )とした。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するPVA系フィルムであって、かつ、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下、好ましくは8以下であり、好ましい下限は3以上であることが必要であるが、10分を越えても溶解しない場合は例えばフィルムに包装した洗剤を使用して洗濯を行ったときに、洗剤が水槽中にうまく分散しなかったり、あるいはフィルムの一部が衣類に付着するなどの不都合が発生したり、長期間フィルムを保存すると水に溶解しなくなるなどの不都合が生じ、本発明の効果が得られない。

また、かかる貯蔵弾性率( $\alpha$ )と( $\beta$ )の比( $\alpha/\beta$ )が10を越えると長期間保存した場合、包剤に皺が入ったり、ブロッキングを起こしたり、水溶性が低下するなどの問題が生じ本発明の効果は得られない。

#### 【0011】

また、特に上記貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $10^6 \sim 10^8$ Paであることが好ましい。一方、上記貯蔵弾性率( $\beta$ )は、上記貯蔵弾性率( $\alpha$ )の値において、 $\alpha/\beta$ が10以下となるような範囲であればよい。

貯蔵弾性率（ $\alpha$ ）が  $10^6 \text{ Pa}$  未満では包装時のフィルム強度が不足し、内容物を充填する場合に用いられる自動充填機等の装置に耐えられなかったり、あるいは内容物の重量に耐えられないなどの不都合を生じ、 $10^8 \text{ Pa}$  を越えるとフィルムを袋状に加工する場合にピンホールが発生したり、内容物を包装し輸送する場合などの衝撃でクラック等が生じ、内容物が外部へ漏れたりするため好ましくない。

#### 【0012】

本発明において、上記規定範囲を満足する方法としては特に限定されないが、例えば、（１）ケン化度が異なる２種以上のＰＶＡ系樹脂を含有する樹脂組成物を製膜してなる方法、（２）無機フィラーや難溶性の有機フィラー（アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等）を  $20^\circ\text{C}$  の冷水に溶解するＰＶＡ系樹脂 100 重量部に対して、1～50 重量部含有してなる樹脂組成物を製膜してなる方法、（３）ＰＶＡ系樹脂とＰＶＡ系樹脂以外の水溶性樹脂をブレンドして、製膜してなる方法、等が挙げられる。中でもコストなどの点から、（１）の方法が好ましく採用される。

#### 【0013】

以下、特に（１）の方法について具体的に説明する。

本発明で用いられるＰＶＡ系樹脂としては、特に限定されることなく、公知の方法で製造することができる。即ち、ビニルエステル系化合物を重合して得られたビニルエステル系重合体をケン化して得られるものである。

#### 【0014】

かかるビニルエステル系化合物としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサテック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用で用いられるが、実用上は酢酸ビニルが好適である。

#### 【0015】

また、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、他の単量体を共重合させることも可能で、かかる単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオ

レフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテル等のポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1，1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等を挙げることができる。

#### 【0016】

重合（又は共重合）を行うに当たっては、特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。

#### 【0017】

また、重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの公知のラジカル重合触媒を用いて行われ、反応温度は35℃～沸点（更には40～80℃、特には50～80℃）程度の範囲から選択される。

#### 【0018】



得られたビニルエステル系重合体をケン化するに当たっては、該重合体をアルコールに溶解してアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は 2 0 ～ 5 0 重量%の範囲から選ばれる。

#### 【 0 0 1 9 】

ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレート、ナトリウムエチレート、カリウムメチレート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができる。かかる触媒の使用量はビニルエステルに対して 1 ～ 1 0 0 ミリモル当量にすればよい。尚、場合によっては、酸触媒によりケン化することも可能である。

#### 【 0 0 2 0 】

かくして P V A 系樹脂が得られるが、本発明では、ケン化度が異なる 2 種以上の P V A 系樹脂を含有してなる樹脂組成物を用いることが好ましく、更には、かかる樹脂組成物が、ケン化度の異なる 2 種の P V A 系樹脂からなり、かつケン化度の低い方の P V A 系樹脂 ( A ) のケン化度とケン化度の高い方の P V A 系樹脂 ( B ) のケン化度の差が 3 モル%以上、特に 3 ～ 2 0 モル%、更には 5 ～ 1 8 モル%であることが特に好ましい。かかる P V A 系樹脂 ( A ) と P V A 系樹脂 ( B ) のケン化度の差が 3 モル%未満では、フィルムの冷水溶解性と高湿度下における皺や伸びの抑制効果の両立が困難となり好ましくない。

#### 【 0 0 2 1 】

更に本発明では、上記ケン化度の低い方の P V A 系樹脂 ( A ) において、そのケン化度が 5 5 モル%以上、好ましくは 6 0 モル%以上、更に好ましくは 7 0 モル%以上で、かつ 8 2 モル%未満、好ましくは 8 0 モル%以下であることが好ましく、一方、上記ケン化度が高い方の P V A 系樹脂 ( B ) のケン化度が 8 2 モル%以上、好ましくは 8 8 モル%以上であることが好ましい。

かかる P V A 系樹脂 ( A ) のケン化度が 5 5 モル%未満では耐溶剤性が低下し、8 2 モル以上では冷水溶解性が低下し好ましくなく、P V A 系樹脂 ( B ) のケン化度が 8 2 モル%未満では高湿度下においてフィルムの強度が大幅に低下し好ましくない。

## 【0022】

また、PVA系樹脂（A）及びPVA系樹脂（B）の20℃における4重量%粘度については特に限定されないが、PVA系樹脂（A）では、2～70 mPa・s、更には2～60 mPa・sであることが好ましく、PVA系樹脂（B）についても、2～70 mPa・s、更には2～60 mPa・sであることが好ましい。

## 【0023】

PVA系樹脂（A）の粘度が2 mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70 mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。一方、PVA系樹脂（B）についても同様に、その粘度が2 mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70 mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。

## 【0024】

また、PVA系樹脂（A）とPVA系樹脂（B）の含有割合については、特に限定されないが、その含有割合（A）／（B）を50／50～90／10（重量比）、特には55／45～80／20（重量比）とすることが好ましく、かかる含有割合が、50／50（重量比）未満では冷水溶解性が低下し、90／10（重量比）を越えると高湿度下において皺や伸びが発生しやすくなり好ましくない。

## 【0025】

かくしてPVA系樹脂（A）及びPVA系樹脂（B）を含有してなる樹脂組成物が得られ、かかる樹脂組成物を製膜することにより、本発明のPVA系フィルムが得られるが、本発明では、上記ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂の他に、無機粉体（C）を含有することが好ましく、かかる無機粉体（C）の平均粒子径としては1～10 μmであることが好ましい。かかる平均粒子径が1 μm未満ではフィルムのブロッキング抑制効果が少なく、10 μmを越えるとフィルムの外観が悪くなり商品価値が低下し好ましくない。

## 【0026】

上記無機粉体（C）としては特に限定されず、例えばタルク、クレー、二酸化ケイ素、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンプラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鉍物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クエン酸カルシウム等が挙げられる。

#### 【0027】

かかる無機粉体（C）の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.5～10重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が少なく、50重量部を越えるとフィルムの引張伸度が低下し好ましくない。

#### 【0028】

本発明では更に、低温でのフィルムの可とう性やフィルム製造時の作業性等の目的で、可塑剤（D）を含有することが好ましく、かかる可塑剤（D）としては特に限定されず、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、還元麦芽糖水あめ類、還元乳糖、還元水あめ（還元澱粉糖化物）、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が挙げられるが、中でもトリメチロールプロパンが好適である。

#### 【0029】

可塑剤（D）の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～40重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満では可塑効果が低く、50重量

部を越えると経時的に可塑剤が表面よりブリードしやすくなり好ましくない。

### 【0030】

また本発明では、ブロッキング防止や機械強度の調整の目的で、澱粉を含有させることも好ましく、かかる澱粉としては、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（ $\alpha$ -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）等が挙げられる。尚、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉等、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物等、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉等が挙げられ、中でも入手の容易さや経済性点から、生澱粉が好適である。

### 【0031】

かかる澱粉の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂の合計100重量部に対して0.1～40重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～30重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が低く、また機械強度の改善効果も少なく、40重量部を越えるとフィルムの外観や引張伸度が大幅に低下し好ましくない。

### 【0032】

かくして本発明では、ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂、特に好まし

くはケン化度が3モル%以上異なる2種のPVA系樹脂(A)とPVA系樹脂(B)を含有してなる樹脂組成物、好ましくは更に無機粉末(C)及び／又は可塑剤(D)を含有してなる樹脂組成物を製膜(フィルム化)してPVA系フィルムとすればよく、かかる製膜に当たっては、特に限定されることなく流延法等の公知の方法を採用することができる。

### 【0033】

例えば、流延法について、より具体的に説明すれば、上記樹脂組成物(粉末)に水を加えて固形分濃度が10～50重量%(更には15～35重量%)の樹脂組成物の水溶液を得て、必要に応じて、界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等)を、樹脂組成物100重量部に対して、それぞれ0.1～10重量部(好ましくは0.3～5重量部)、0.1～10重量部(好ましくは0.3～5重量部)配合した後、表面温度が90～100℃程度の金属ロールや金属ドラムの表面に流延乾燥させて本発明のPVA系フィルムを得ることができる。

また、アプリケーションターを用いて、樹脂組成物の水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルム等のプラスチック基材あるいは金属基材上にキャストして、乾燥させてPVA系フィルムを得ることもできる。

ここで、流延法について説明したが、本発明ではこれに限定されるものではない。

### 【0034】

かくして上記方法によりPVA系フィルムが得られるのであるが、本発明では特に、フィルムのガラス転移温度が20℃以下、特に-10～15℃、更には

−5〜10℃であることが好ましく、20℃を越えると環境によるフィルムの機械強度の変化が大きくなり好ましくない。

該PVA系フィルムのガラス転移温度を20℃とするに当たっては、可塑剤の種類及び添加量、PVA系樹脂のケン化度、製膜時の熱処理温度、フィルム中の水分量を、適宜調整することにより達成できる。

#### 【0035】

本発明のPVA系フィルムにおいては、その厚みは、用途により一概に言えないが、5〜100 $\mu$ m、特には10〜80 $\mu$ mであることが好ましく、かかる厚みが5 $\mu$ m未満ではフィルムの機械的強度が低下し、逆に100 $\mu$ mを越えると冷水での溶解速度が大幅に遅くなり、また製膜時の効率も低下し好ましくない。

#### 【0036】

また、該フィルムの表面はプレーンであってもよいが、該フィルムの片面或いは両面にエンボス模様や梨地模様等を施しておいても良い。

尚、本発明のPVA系フィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の水溶性高分子（ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）、防錆剤、着色剤尚を含有させることも可能である。

#### 【0037】

かくして得られたPVA系フィルムは、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムとなり、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）用途をはじめ、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材、等の用途にも利用することができるが、中でも薬剤包装用途に非常に有用である。

#### 【0038】

薬剤包装用途として用いる場合には、充填する薬剤としては、粉末は勿論のこと、常温において液体である薬剤（液体洗剤等）である場合も好ましく、特に液体である場合には本発明の効果が顕著に発揮される。

## 【0039】

## 【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

尚、例中「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

## 【0040】

## 実施例 1

ケン化度 72 モル%、20℃における 4% 粘度 6 mPa・s の PVA (A) 60 部と、ケン化度 98.5 モル%、20℃における 4% 粘度 5 mPa・s の PVA (B) 40 部、二酸化ケイ素（平均粒子径 6.4 μm）(C) 2 部、トリメチロールプロパン (D) 20 部、及び水 690 部を混合して固形分 15% の PVA 水溶液を得た。

得られた PVA 水溶液を、アプリケーションターを用いて、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にキャストし、その後 90℃ で 10 分間乾燥して、厚さ 60 μm の PVA 系フィルムを得た。

## 【0041】

得られた PVA 系フィルムは、20℃ の水に 10 分以内に溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) は  $4.0 \times 10^7$  Pa、20℃ × 80% RH 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) は  $6.0 \times 10^6$  Pa であり、その比 ( $\alpha/\beta$ ) は 6.7 であった。また、得られた PVA 系フィルムのガラス転移温度は 6℃ であった。

得られた PVA 系フィルムについて、以下の評価を行った。

## 【0042】

## (初期冷水溶解性)

得られた PVA 系フィルムを 3 cm × 5 cm のサイズにカットし、治具に固定し、1 リットルビーカーに入った 5℃ の水 (1 リットル) 中に浸漬し、スターラーにより攪拌しながら、フィルムが溶解するまでの時間 (秒) を測定した。ここで溶解とはかかるフィルムが視認できなくなることをいい、このとき直径 1 mm 以下の不溶微粒子が分散している場合も溶解の意味に含めるものである。

## 【0043】

(耐久性)

①フィルム外観変化

得られたPVA系フィルムを6cm×9cmのサイズにカットした後、そのフィルムを2枚用意して、ヒートシーラーにより3辺をシールして袋状を作製し、かかる袋にグリセリン40gを充填し、更にヒートシーラーにより密封した。これを30℃×80%RHの環境下に2週間放置した後のフィルムの外観変化（皺及び伸び）を下記の基準で評価した。

○・・・皺や伸びがほとんど確認できなかった。

×・・・皺や伸びが明らかに確認できた。

【0044】

②冷水溶解性

得られたPVA系フィルムから上記と同様にして袋を作製し、グリセリン40gを充填して密封し、これを30℃×80%RHの環境下に4週間放置した後、かかる袋から3cm×5cmのサイズにカットして1枚のフィルムを得、上記の初期冷水溶解性の評価と同様にして該フィルムが溶解するまでの時間（秒）を測定した。

【0045】

実施例2

実施例1において、PVA系樹脂（A）としてケン化度72モル%、20℃における4%粘度6mPa・sのPVAを70部、PVA系樹脂（B）としてケン化度98.5モル%、20℃における4%粘度5mPa・sのPVAを30部に変更した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率（ $\alpha$ ）は $3.3 \times 10^7$ Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率（ $\beta$ ）は $4.3 \times 10^6$ Paであり、その比（ $\alpha/\beta$ ）は7.7であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は8℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

【0046】



### 実施例 3

実施例 1 において、PVA系樹脂 (A) としてケン化度 72 モル%、20℃における 4% 粘度 6 mPa・s の PVA を 70 部、PVA系樹脂 (B) としてケン化度 88 モル%、20℃における 4% 粘度 5 mPa・s の PVA を 30 部に変更した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られた PVA系フィルムは、20℃の水に 10 分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) は  $3.7 \times 10^7$  Pa、20℃×80%RH 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) は  $7.2 \times 10^6$  Pa であり、その比 ( $\alpha/\beta$ ) は 5.1 であった。また、得られた PVA系フィルムのガラス転移温度は 8℃であった。

得られた PVA系フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【0047】

### 比較例 1

ケン化度 98.5 モル%、20℃における 4% 粘度 5 mPa・s の PVA (B) 100 部、二酸化ケイ素 (平均粒子径 6.4  $\mu$ m) (C) 2 部、グリセリン (D) 10 部、及び水 635 部を混合して固形分 15% の PVA 水溶液を得た以外は実施例 1 と同様にして PVA系フィルムを得た。

得られた PVA系フィルムは、20℃の水に 10 分以内で溶解しないものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) は  $1.2 \times 10^9$  Pa、20℃×80%RH 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) は  $2.8 \times 10^7$  Pa であり、その比 ( $\alpha/\beta$ ) は 42 であった。また、得られた PVA系フィルムのガラス転移温度は 25℃であった。

得られた PVA系フィルムについて、実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【0048】

### 比較例 2

ケン化度 72 モル%、20℃における 4% 粘度 6 mPa・s の PVA (A) 100 部、二酸化ケイ素 (平均粒子径 6.4  $\mu$ m) (C) 2 部、グリセリン (D) 10 部、及び水 635 部を混合して固形分 15% の PVA 水溶液を得た以外は実施例 1 と同様にして PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $2.8 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $4.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、その比( $\alpha/\beta$ )は64であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は30℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

#### 【0049】

##### 比較例3

実施例1において、PVA系樹脂(A)としてケン化度72モル%、20℃における4%粘度 $6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のPVAを60部、PVA系樹脂(B)としてケン化度88モル%、20℃における4%粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のPVAを40部に変更した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )は $8.7 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )は $8.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、その比( $\alpha/\beta$ )は11であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は16℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

#### 【0050】

[表1]

	初期冷水溶解性 (秒)	耐久性	
		①フィルム外観変化	②冷水溶解性(秒)
実施例1	50	○	82
〃 2	50	○	82
〃 3	60	○	88
比較例1	不溶	○	不溶
〃 2	50	×	85
〃 3	75	○	101

## 【 0 0 5 1 】

## 【発明の効果】

本発明のPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するPVA系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率( $\alpha$ )と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率( $\beta$ )との比( $\alpha/\beta$ )が10以下であるため、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないPVA系フィルムとなり、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)用途をはじめ、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材、等の用途にも利用することができるが、中でも薬剤包装用途に非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないポリビニルアルコール系フィルムを提供することを目的とを提供すること。

【解決手段】 2 0 ℃の水に 1 0 分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムにおいて、2 0 ℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率 ( $\alpha$ ) と 2 0 ℃、8 0 % R H 条件下での貯蔵弾性率 ( $\beta$ ) との比 ( $\alpha / \beta$ ) が 1 0 以下であるポリビニルアルコール系フィルム。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 9 5 8 0 1
受付番号	5 0 1 0 1 9 0 8 8 4 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 1 2 月 2 8 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成 13 年 12 月 27 日
-------	-------------------

次頁無

特願 2 0 0 1 - 3 9 5 8 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 0 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 4 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 梅田スカイビル  
タワーイースト  
氏 名 日本合成化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 6 年 4 月 2 4 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号  
氏 名 日本合成化学工業株式会社

[Document Name]	PETITION FOR PATENT APPLICATION	
[Reference Number]	P2001-131	
[To Whom]	Commissioner of Patent Office	
[International Patent Classification]	C08L 29/04	
[Inventor]		
[Residence or Address]	c/o THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Central Research Laboratory, 13-1, Muroyama 2-chome, Ibaraki-shi, Osaka-fu	
[Name]	Shuichi Kitamura	
[Inventor]		
[Residence or Address]	c/o THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Central Research Laboratory, 13-1, Muroyama 2-chome, Ibaraki-shi, Osaka-fu	
[Name]	Tomoyoshi Mizutani	
[Patent Applicant]		
[Identification No.]	000004101	
[Name]	THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.	
[Representative]	Masatoshi Shimosaka	
[Telephone No.]	0726(43)2207	
[Contact Address]	THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Central Research Laboratory, Intellectual Property Group	
[Indication of Charge]		
[Number in Prepayment File]	061012	
[Sum of Payment]	¥ 21,000	
[List of Filing Materials]		
[Material Name]	Specification	1
[Material Name]	Abstract	1

JP2001-395801

- 2 -

[Necessity of Proof]

Necessary



## DESCRIPTION

### POLYVINYL ALCOHOL FILM

5

#### TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a polyvinyl alcohol film (polyvinyl alcohol being hereinafter referred to as PVA) having an excellent solubility in cold water, and more particularly to a PVA film having an excellent durability such that change in appearance  
10 of the film under a high humidity is slight and, even if the film is stored for a long term, the cold water solubility is only slightly decreased.

#### BACKGROUND ART

15

PVA films have been used, utilizing the water solubility, as a use for unit-dose packaging (unit pack) of chemicals such as agricultural chemicals and detergents, a film for (water pressure) transfer printing, sanitary goods such as sanitary napkin and paper diaper, filth-treating goods such as ostomy bag, medical supplies  
20 such as blood-adsorbing sheet, temporary substrates such as sheet for seedling culture, seed tape or foundation for embroidery, and the like In particular, unit-dose packages of chemicals such as agricultural chemicals and detergents have the advantages that time for weighing for each occasion of use can be saved and there is no  
25 occurrence of getting hands dirty.

As a PVA of water-soluble films used for these purposes, in case of packaging alkaline substances with the films, has been

generally used a PVA with a degree of hydrolysis of about 80 to about 90 % by mole which has water solubility, particularly water solubility at low temperatures (cold water solubility). However, films of PVA with such a low degree of hydrolysis are still  
5 insufficient in solubility at low temperatures. In particular, in case of packaging alkaline substances with the films, problems arise that the degree of hydrolysis progresses by contact with the alkaline substances to result in decrease of cold water solubility, and change in appearance of the films such as wrinkling or elongation is caused  
10 by influence of humidity.

In order to improve the cold water solubility, for instance, JP-A-43-1487 proposes a PVA film comprising a PVA having a high degree of hydrolysis of at least 97 % by mole, a PVA having a low degree of hydrolysis within the range of 75 to 92 % by mole and  
15 starch. JP-A-63-168437 proposes a PVA film for packaging alkaline substances, prepared by forming a PVA containing at least one of oxyalkylene group, sulfo group and cationic group into a film. JP-A-10-060207 proposes a water-soluble film comprising a modified PVA resin having an anionic group modification ratio of 2.0  
20 to 40.0 % by mole and a water-insoluble or slightly water-soluble fine powder having an average particle size of at most 150  $\mu\text{m}$ . These water-soluble films have improved cold water solubility in the above references, but the cold water solubility is still unsatisfactory for uses requiring quick solubility. Further, these water-soluble  
25 films still have a problem in durability that change in appearance of film caused by wrinkling or elongation occurs when the films are allowed to stand under a high humidity. Thus, further

improvement has been demanded.

Accordingly, under such circumstances, it is an object of the present invention to provide a PVA film having an excellent cold water solubility and having an excellent durability such that change  
5 in appearance of the film under high humidity is slight and the cold water solubility of the film is only slightly decreased even if they are stored for a long term.

#### DISCLOSURE OF INVENTION

10 As a result of making intensive study in order to solve such problems, the present inventors have found that a polyvinyl alcohol film that can dissolve in water at 20°C in 10 minutes, wherein the  $\alpha/\beta$  ratio of the storage modulus  $\alpha$  of the film at 20°C in a dry atmosphere to the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH is not more  
15 than 10, meets the above object.

Thus, in accordance with the present invention, there is provided a polyvinyl alcohol film which dissolves in water at 20°C within 10 minutes, and has an  $\alpha/\beta$  ratio of not more than 10 wherein  $\alpha$  is a storage modulus of the film at 20°C in a dry atmosphere and  $\beta$  is a  
20 storage modulus of the film at 20°C and 80 %RH.

Preferably, the film of the present invention is prepared from a resin composition [I] containing at least two kinds of PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis. Resin composition [I] further containing an inorganic powder (B) is also preferable.

25 The phrase "soluble in water at 20°C within 10 minutes" as used herein denotes that when a specimen having a size of 5 cm × 5 cm is cut from a film, fixed to a tool and immersed in water (1 liter)

kept at 20°C in a 1 liter beaker with stirring with a stirrer, the time up to the dissolution of the specimen is within 10 minutes. The term “dissolution” means that the specimen can no longer be visually observed, but herein encompasses the state that insoluble fine  
5 particles having a diameter of not more than 1 mm are dispersed in water.

Also, the term “dry atmosphere” means the state that the moisture content is not more than 1,000 ppm. Further, the “storage modulus” denotes a value measured when a vibration of a specific  
10 frequency is applied to a film. In the present invention, using a humidity conditioning visco-elastometer, (1) the storage modulus of a film is continuously measured under conditions of 20°C and dry atmosphere at a measuring frequency of 2 Hz with raising the temperature of the film from -50 to 150°C at a rate of 3°C/minute, and  
15 the measured value at 20°C is taken as the storage modulus  $\alpha$ , and (2) the storage modulus of a film is continuously measured under conditions of 20°C and 80 %RH at a measuring frequency of 2 Hz with raising the temperature of the film from 10 to 50°C at a rate of 3°C/minute, and the measured value at 20°C is taken as the storage  
20 modulus  $\beta$ .

#### BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The PVA film of the present invention is required to have a solubility that it dissolves in water at 20°C within 10 minutes. It is  
25 also required for the PVA film of the invention that the  $\alpha/\beta$  ratio of the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C to the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH is not more than 10.

The storage modulus  $\alpha/\beta$  ratio is preferably not more than 8, and a preferable lower limit of the  $\alpha/\beta$  ratio is 3 or more. If the cold water solubility of the film is more than 10 minutes, there occurs inconvenience such that when washing is conducted using a detergent  
5 packed in the film, the detergent is not well released into water or a part of the film adheres to clothes, or when the film is stored for a long term, the film becomes insoluble in water. If the storage modulus  $\alpha/\beta$  ratio is more than 10, there arise problems that when the film is stored for a long term, the film is wrinkled, causes blocking or decreases its  
10 water solubility.

It is preferable that the storage modulus  $\alpha$  is from  $10^6$  to  $10^8$  Pa. On the other hand, the storage modulus  $\beta$  may be any value so long as the  $\alpha/\beta$  ratio is not more than 10 wherein the storage modulus  $\alpha$  is from  $10^6$  to  $10^8$  Pa. If the storage modulus  $\alpha$  is less than  
15  $10^6$  Pa, the film is short of strength required when packaging, and causes inconvenience such that the film cannot withstand an apparatus such as automatic filling machine used for filling contents or cannot withstand the weight of the contents. If the storage modulus  $\alpha$  is more than  $10^8$  Pa, the contents tend to leak outside the  
20 packages since pinholes may be formed when processing the film into bags or the packages are cracked owing to impact when packaging the contents and transporting the packages.

In the present invention, a process for preparing the PVA film satisfying the above requirements is not particularly limited, and  
25 there are mentioned, for instance, (1) a process wherein a resin composition containing at least two kinds of PVA resins having different degrees of hydrolysis is formed into a film, (2) a process

wherein a resin composition containing a PVA resin soluble in cold water of 20°C and 1 to 50 parts by weight of an inorganic filler or sparingly soluble organic per 100 parts by weight of the PVA resin is formed into a film, and (3) a process wherein a PVA resin and a  
5 water-soluble resin other than the PVA resin are blended and formed into a film. Of these, the process (1) is preferable from the viewpoint of cost.

PVA resin (A) used in the present invention can be prepared by a know method without any restriction. That is to say, it can be  
10 obtained by polymerizing a vinyl ester compound and hydrolyzing the resulting vinyl ester polymer.

Examples of the vinyl ester compound are, for instance, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl trifluoroacetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl caprate, vinyl laurate, vinyl ester of Versatics,  
15 vinyl palmitate, vinyl stearate, and the like. These may be used alone or in admixture thereof. Vinyl acetate is suitable from a practical point of view.

In the present invention, other monomers can be copolymerized within the scope that the object of the invention is  
20 not impaired. Examples of other monomers are, for instance, an olefin such as ethylene, propylene, isobutylene,  $\alpha$ -octene,  $\alpha$ -dodecene or  $\alpha$ -octadecene; a unsaturated acid such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, maleic anhydride or itaconic acid, a salt thereof, and a mono- or dialkyl ester thereof; an  
25 unsaturated nitrile such as acrylonitrile or methacrylonitrile; an amide such as acrylamide or methacrylamide; an olefinsulfonic acid such as ethylenesulfonic acid, allylsulfonic acid or methallylsulfonic

acid, and a salt thereof; an alkyl vinyl ether; N-acrylamidemethyltrimethyl ammonium chloride, allyltrimethyl ammonium chloride, dimethyldiallyl ammonium chloride; dimethylallyl vinyl ketone; N-vinylpyrrolidone; vinyl chloride; vinylidene chloride; a polyoxyalkylene (meth)allyl ether such as polyoxyethylene (meth)allyl ether or polyoxypropylene (meth)allyl ether; a polyoxyalkylene (meth)acrylate such as polyoxyethylene (meth)acrylate or polyoxypropylene (meth)acrylate; a polyoxyalkylene (meth)acrylamide such as polyoxyethylene (meth)acrylamide or polyoxypropylene (meth)acrylamide; polyoxyethylene(1-(meth)acrylamido-1,1-dimethylpropyl) ester; polyoxyethylene vinyl ether, polyoxypropylene vinyl ether; polyoxyethylene allylamine, polyoxypropylene allylamine, polyoxyethylene vinylamine, polyoxypropylene vinylamine, and the like.

The polymerization (or copolymerization) can be conducted by any of known polymerization methods without particular restriction. Usually, a solution polymerization using an alcohol such as methanol, ethanol or isopropyl alcohol as a solvent is practiced. Emulsion polymerization and suspension polymerization are of course possible. The polymerization reaction is conducted using a known radical polymerization initiator such as azobisisobutyronitrile, acetyl peroxide, benzoyl peroxide or lauroyl peroxide. The reaction temperature is selected from the range between about 35°C and the boiling point of a solvent, especially 40 to 80°C, more especially 50 to 80°C.

The hydrolysis of the obtained vinyl ester polymer is

conducted by dissolving the polymer in an alcohol and hydrolyzing it in the presence of an alkali catalyst. Examples of the alcohol are methanol, ethanol, butanol and the like. The concentration of the polymer in the alcohol is selected within the range of 20 to 50 % by weight.

As the hydrolysis catalyst are used alkali catalysts, e.g., hydroxide and alcoholate of an alkali metal such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium methylate, sodium ethylate or potassium methylate. The amount of such a catalyst is from 1 to 100 millimolar equivalents based on the vinyl ester compound. If circumstances require, it is possible to conduct the hydrolysis by using an acid catalyst.

In the present invention, it is preferable to prepare a film from a resin composition [I] containing at least two kinds of PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis.

In the case where at least two kinds of PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis are used, it is preferable that the difference in degree of hydrolysis between the respective PVA resins is at least 3 % by mole, especially 3 to 20 % by mole, more especially 5 to 18 % by mole. In particular, it is preferable that the resin composition [I] comprises two kinds of PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis, and the difference in degree of hydrolysis between a PVA resin (a1) having a lower degree of hydrolysis and a PVA resin (a2) having a higher degree of hydrolysis is at least 3 % by mole, especially 3 to 20 % by mole, more especially 5 to 18 % by mole. If the difference in degree of hydrolysis between PVA resin (a1) and PVA resin (a2) is less than



3 % mole, it is difficult to achieve both the cold water solubility of the film and the effect of suppressing occurrence of wrinkling and elongation under a high humidity.

Further, in the present invention, it is preferable that the  
5 degree of hydrolysis of the PVA resin (a1) having a lower degree of hydrolysis is at least 55 % by mole, preferably at least 60 % by mole, more preferably not less than 70 % by mole and less than 82 % by mole, especially not more than 80 % by mole. On the other hand, it is preferable that the degree of hydrolysis of the PVA resin (a2)  
10 having a higher degree of hydrolysis is at least 82 % by mole, preferably at least 88 % by mole, and is preferably not more than 99.99 % by mole. If the degree of hydrolysis of the PVA resin (a1) is less than 55 % by mole, the solvent resistance of the obtained film is deteriorated, and if it is not less than 82 % by mole, the cold  
15 water solubility is deteriorated. If the degree of hydrolysis of the PVA resin (a2) is less than 82 % by mole, the strength of the film is drastically deteriorated under a high humidity.

The viscosity of a 4 % by weight solution of each of PVA resins (a1) and (a2) measured at 20°C is not particularly limited,  
20 but preferably the viscosity for PVA resin (a1) is from 2 to 70 mPa·s, especially from 2 to 60 mPa·s, and preferably the viscosity for PVA resin (a2) is also from 2 to 70 mPa·s, especially 2 to 60 mPa·s. If the viscosity of PVA resin (a1) is less than 2 mPa·s, the mechanical strength of films is not enough, and if it is more than 70 mPa·s, the  
25 viscosity of an aqueous solution prepared for film formation becomes high, so the productivity is lowered. On the other hand, the same is true for PVA resin (a2). If the viscosity is less than 2

mPa·s, the mechanical strength of films is not enough, and if it is more than 70 mPa·s, the viscosity of an aqueous solution prepared for film formation becomes high, so the productivity is lowered.

The proportions of PVA resin (a1) and PVA resin (a2) are not particularly limited. Preferably the a1/a2 ratio is from 50/50 to 90/10 by weight, especially from 55/45 to 80/20 by weight. If the a1/a2 ratio is less than 50/50 by weight, the cold water solubility is deteriorated, and if it is more than 90/10 by weight, wrinkling and elongation are easy to occur under a high humidity.

The PVA film of the present invention is obtained by forming a resin composition [I] comprising PVA resins (a1) and (a2) into film. In the present invention, it is preferable that the resin composition [I] further contains an inorganic powder (B) as well as at least two kinds of PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis. Incorporation of an inorganic filler having an average particle size of 1 -to 10  $\mu\text{m}$  improves the cold water solubility of the obtained PVA films.

It is preferable that the inorganic powder (B) is a powder having an average particle size of 1 to 10  $\mu\text{m}$ . If the average particle size is less than 1  $\mu\text{m}$ , the cold water solubility of films is not improved, and the effect of preventing blocking of films is small. If it is more than 10  $\mu\text{m}$ , the appearance of films is deteriorated to decrease the commodity value.

Conventional inorganic powder can be used as the inorganic powder (B) without particular restriction. Examples of the inorganic filler are, for instance, talc, clay, silicon dioxide, diatomaceous earth, kaolin, mica, asbestos, gypsum, graphite, glass

balloon, glass beads, calcium sulfate, barium sulfate, ammonium sulfate, calcium sulfite, calcium carbonate, whisker-like calcium carbonate, magnesium carbonate, dawsonite, dolomite, potassium titanate, carbon black, glass fiber, alumina fiber, boron fiber, 5 processed mineral fiber, carbon fiber, carbon hollow beads, bentonite, montmorillonite, copper powder, sodium sulfate, potassium sulfate, zinc sulfate, copper sulfate, iron sulfate, magnesium sulfate, aluminum sulfate, potassium aluminum sulfate, ammonium nitrate, sodium nitrate, potassium nitrate, aluminum 10 nitrate, ammonium chloride, sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, calcium chloride, sodium phosphate, potassium chromate, calcium citrate, and the like.

The amount of the inorganic powder (B) is not particularly limited, but is preferably from 0.1 to 50 parts by weight, 15 more preferably from 0.5 to 10 parts by weight, per 100 parts by weight of the total of PVA resins (A). If the amount of the powder (B) is less than 0.1 parts by weight, the cold water solubility is not improved, and the effect of preventing blocking of films is small. If the amount is more than 50 parts by weight, the tensile elongation 20 of films is deteriorated.

Further, in the present invention, for the purpose of improving the flexibility of films at low temperatures and the workability in the preparation of films, it is preferable to incorporate a plasticizer (C) into the PVA film. The plasticizer (C) is not 25 particularly limited. Examples of the plasticizer (C) are, for instance, glycerol, diglycerol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, trimethylolpropane, reducing maltose (reducing starch

hydrolyzate by malt), reducing lactose, reducing starch sugar, sorbitol, mannitol, xylitol, and the like. The plasticizers may be used alone or in admixture thereof. In particular, trimethylolpropane is preferable.

5           The amount of the plasticizer (C) is not particularly limited, but is preferably from 0.1 to 50 parts by weight, more preferably from 1 to 40 parts by weight, per 100 parts by weight of the total of the PVA resins (A). If the amount is less than 0.1 parts by weight, the plasticizing effect is low. If the amount is more than  
10 50 parts by weight, the plasticizer is easy to bleed to the surface of film with the lapse of time.

          The resin composition [I] may be further incorporated with a starch, for the purpose of preventing blocking or adjusting mechanical strength. Examples of the starch are, for instance, a  
15 raw starch such as corn starch, potato starch, sweet potato starch, wheat starch, cassava starch, sago starch, tapioka starch, corn starch, rice starch, bean starch, kudzu starch, bracken starch, lotus starch or water chestnut starch; a physically modified starch such as  $\alpha$ -starch, discrete amylose or moist heat processed starch;  
20 an enzyme-modified starch such as hydrolyzed dextrin, enzyme decomposed dextrin or amylose; a chemically decomposed starch such as acid treated starch, hypochlorous acid-oxidized starch or dialdehyde starch; a chemically modified starch derivative such as esterified starch, etherified starch, cationized starch or crosslinked  
25 starch, and the like. The esterified starch includes acetic acid esterified starch, succinic acid esterified starch, nitric acid esterified starch, phosphoric acid esterified starch, urea-phosphoric acid

esterified starch, xanthic acid esterified starch, acetoacetic acid esterified starch, and the like. The etherified starch includes allyl etherified starch, methyl etherified starch, carboxymethyl etherified starch, hydroxyethyl etherified starch, hydroxypropyl etherified starch, and the like. The cationized starch includes a reaction product of starch and 2-diethylaminoethyl chloride, a reaction product of starch and 2, 3-epoxypropyltrimethylammonium chloride, and the like. The crosslinked starch includes formaldehyde-crosslinked starch, epichlorohydrin-crosslinked starch, phosphoric acid-crosslinked starch, acrolein-crosslinked starch, and the like. Of these, raw starches are preferable from the viewpoints of availability and economy.

The amount of such a starch is not particularly limited, but is preferably from 0.1 to 40 parts by weight, more preferably from 1 to 30 parts by weight, per 100 parts by weight of the total of the PVA resins (A). If the amount is less than 0.1 parts by weight, anti-blocking effect and mechanical strength improving effect are small. If the amount is more than 40 parts by weight, the appearance and elongation of films are markedly lowered.

Thus, in the present invention, PVA films are obtained by forming films from resin composition [I] containing two or more PVA resins (A) having different degrees of hydrolysis, preferably two PVA resins (a1) and (a2) having different degrees of hydrolysis from each other by at least 3 % by mole, preferably the resin composition [I] which further contains inorganic powder (B) and/or plasticizer (C). The film formation can be carried out by known methods, e.g., casting, without particular restriction.

The film formation by casting will be explained below. Water is added to the above-mentioned resin composition [I] which is in the form of powder, to give an aqueous solution of the resin composition [I] having a solid concentration of 10 to 50 % by weight, preferably 15 to 35 % by weight.

To the thus prepared aqueous dispersion or solution may be further added, as occasion demands, a surfactant in an amount of 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.3 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the total of the PVA resins (A). Examples of the surfactant are, for instance, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl nonyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, a polyoxyethylene alkyl allyl ether, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan monooleate, a polyoxyalkylene alkyl ether phosphate monoethanolamine salt, a polyoxyethylene alkylamine such as polyoxyethylene laurylamine or polyoxyethylene stearylamine, and the like.

Such an aqueous solution is cast onto the surface of a metal roll or metal drum having a surface temperature of about 90 to about 100°C, dried and optionally heated-treated, thus providing the PVA films of the present invention. The PVA films can also be prepared by casting the aqueous solution of the resin composition [I], using an applicator, onto a plastic substrate such as polyethylene terephthalate film or polyethylene film or a metal substrate, and drying it. The preparation of PVA films has been explained with respect to casting method, but is not limited thereto

in the present invention.

It is preferable that the PVA films of the present invention have a glass transition temperature of at most 20°C, especially -10 to 15°C, more especially -5 to 10°C. If the glass transition  
5 temperature of the films is more than 20°C, change in mechanical strength of the films depending on environment becomes large. The glass transition temperature of not higher than 20°C can be achieved by suitably adjusting the kind and amount of the plasticizer, the degree of hydrolysis of the PVA resins, the heat  
10 treating temperature in the film formation, or the content of water in the films.

The thickness of the PVA films of the present invention may vary depending on purposes, but in general it is preferable that the thickness is from 5 to 100  $\mu\text{m}$ , especially 10 to 80  $\mu\text{m}$ . If the  
15 thickness is less than 5  $\mu\text{m}$ , the mechanical strength of the films is low, and if the thickness is more than 100  $\mu\text{m}$ , the rate of dissolution of the films into cold water is very slow and the film formation efficiency is also low.

The surface of the PVA films may be plane, or either or  
20 both surfaces of the films may be provided with embossed pattern or satin crape finish.

The PVA films of the present invention may contain usual additives, so long as the objects of the present invention are not impaired, e.g., other water-soluble polymers (polyacrylic acid  
25 sodium salt, polyethylene oxide, polyvinyl pyrrolidone, dextrin, chitosan, chitin, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, etc.), a rust inhibitor, a colorant, and the like.

The thus obtained PVA films have excellent cold water solubility. Further, the appearance change of the films under high humidity is slight, and the lowering of the cold water solubility is slight even if the films are stored for a long term. Therefore, the  
5 films are useful as water-soluble films for various purposes, and can be utilized for purposes, e.g., a material for packaging (unit-dose packaging) of chemicals such as agricultural chemicals and detergents, a film for (water pressure) transfer printing, sanitary goods such as sanitary napkin and paper diaper, filth-treating  
10 goods such as ostomy bag, medical supplies such as blood-adsorbing sheet, temporary substrates such as sheet for seedling culture or foundation for embroidery, and the like. In particular, the films are very useful for use in packaging of chemicals.

15 In case of using for the purpose of packaging of chemicals, the PVA films of the present invention can be suitably applied even to chemicals which are liquid at ordinary temperature (e.g., liquid detergents), to say nothing of powdery chemicals. In particular, the effects of the present invention are noticeably exhibited when the  
20 chemicals are liquid.

The present invention is more specifically described and explained by means of the following Examples in which all parts and % are by weight unless otherwise noted.

25

#### EXAMPLE 1

An aqueous dispersion of resin composition [I] having a solid concentration of 15 % was prepared by mixing 60 parts of a



PVA resin (a1) having a degree of hydrolysis of 72 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 6 mPa·s at 20°C, 40 parts of a PVA resin (a2) having a degree of hydrolysis of 98.5 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 5 mPa·s at 20°C, 2 parts of silicon dioxide (B) having an average particle size of 6.4  $\mu\text{m}$ , 20 parts of trimethylolpropane (C), and 690 parts of water.

The obtained aqueous dispersion was cast onto a polyethylene terephthalate (PET) film by using an applicator and then dried at 90°C for 10 minutes to give a PVA film having a thickness of 60  $\mu\text{m}$ .

The obtained PVA film was soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C was  $4.0 \times 10^7$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $6.0 \times 10^6$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio was 6.7. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 6°C.

With respect to the obtained PVA film, the following evaluation was made.

#### Initial solubility in cold water

The obtained PVA film was cut to a size of 3 cm  $\times$  5 cm and fixed to a tool. One liter of water was placed in a 1 liter beaker, and the film was immersed in water with stirring by a stirrer and keeping the water temperature at 5°C. The stirring was continued and the time up to the dissolution of the film was measured. Herein the “dissolution” means that the film can no longer be visually observed, but encompasses the state that insoluble fine particles having a diameter of not more than 1 mm are dispersed in water.

## Durability

### (1) Change in appearance of film

The obtained PVA film was cut to a size of 6 cm × 9 cm, and two sheets of the cut film were sealed at the three sides by a heat sealer to form a bag. The bag was charged with 40 g of glycerol and hermetically sealed by a heat sealer. After allowing it to stand for two weeks in an atmosphere of 27°C and 80 %RH, the change (wrinkling and elongation) in appearance of the film was evaluated according to the following criteria.

○: Wrinkling and elongation are scarcely observed.

×: Wrinkling and elongation are clearly observed.

### (2) Solubility in cold water

A bag was prepared from the obtained PVA film in the same manner as above, and it was charged with 40 g of glycerol and sealed. After allowing the bag to stand for four weeks in an atmosphere of 27°C and 80 %RH, the bag was cut to obtain a film having a size of 3 cm × 5 cm. The time up to the dissolution of the film was measured in the same manner as in the above evaluation of initial solubility in cold water.

## EXAMPLE 2

A PVA film was prepared in the same manner as in Example 1 except that 70 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 72 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 6 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA resin (a1), and 30 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 98.5 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 5 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA

resin (a2).

The obtained PVA film was soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C was  $3.3 \times 10^7$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $4.3 \times 10^6$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio was 7.7. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 8°C.

The obtained PVA film was evaluated in the same manner as in Example 1.

10

### EXAMPLE 3

A PVA film was prepared in the same manner as in Example 1 except that 70 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 72 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 6 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA resin (a1), and 30 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 88 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 5 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA resin (a2).

The obtained PVA film was soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C was  $3.7 \times 10^7$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $7.2 \times 10^6$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio was 5.1. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 8°C.

The obtained PVA film was evaluated in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

### COMPARATIVE EXAMPLE 1

A PVA film was prepared in the same manner as in Example 1 except that an aqueous PVA solution having a solid concentration of 15 % was prepared by mixing 100 parts of a PVA resin (a2) having a degree of hydrolysis of 98.5 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 5 mPa·s (at 20°C), 2 parts of silicon dioxide (B) having an average particle size of 6.4 μm, 10 parts of glycerol (C), and 635 parts of water.

The obtained PVA film was not soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C was  $1.2 \times 10^9$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $2.8 \times 10^7$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio was 42. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 25°C.

The obtained PVA film was evaluated in the same manner as in Example 1.

### COMPARATIVE EXAMPLE 2

A PVA film was prepared in the same manner as in Example 1 except that an aqueous PVA solution having a solid concentration of 15 % was prepared by mixing 100 parts of a PVA resin (a1) having a degree of hydrolysis of 72 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 6 mPa·s (at 20°C), 2 parts of silicon dioxide (B) having an average particle size of 6.4 μm, 10 parts of glycerol (C), and 635 parts of water.

The obtained PVA film was soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a

dry atmosphere at 20°C was  $2.8 \times 10^8$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $4.4 \times 10^6$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio was 64. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 30°C.

5                   The obtained PVA film was evaluated in the same manner as in Example 1.

### COMPARATIVE EXAMPLE 3

A PVA film was prepared in the same manner as in  
10 Example 1 except that 60 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 72 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 6 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA resin (a1), and 40 parts of a PVA resin having a degree of hydrolysis of 88 % by mole and a 4 % aqueous solution viscosity of 5 mPa·s (at 20°C) was used as a PVA  
15 resin (a2)

The obtained PVA film was not soluble in water of 20°C within 10 minutes. Further, the storage modulus  $\alpha$  of the film in a dry atmosphere at 20°C was  $8.7 \times 10^7$  Pa, and the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH was  $8.3 \times 10^6$  Pa, thus the  $\alpha/\beta$  ratio  
20 was 11. Also, the obtained PVA film had a glass transition temperature of 16°C.

The obtained PVA film was evaluated in the same manner as in Example 1. .

Obtained results of EXAMPLEs and COMPARATIVE  
25 EXAMPLEs are shown in Table 1.

Table 1

	Initial cold water solubility (second)	Durability	
		Change in film appearance	Cold water solubility (second)
Ex. 1	50	○	82
Ex. 2	50	○	82
Ex. 3	60	○	88
Com. Ex. 1	insoluble	○	insoluble
Com. Ex. 2	50	×	85
Com. Ex. 3	75	○	101

#### INDUSTRIAL APPLICABILITY

5                Since the PVA film of the present invention is a film soluble in water at 20°C within 10 minutes and the  $\alpha/\beta$  ratio of the storage modulus  $\alpha$  of the film at 20°C in a dry atmosphere to the storage modulus  $\beta$  of the film at 20°C and 80 %RH is not more than 10, it has the effects such that the cold water solubility is excellent, the change  
10 in appearance of the film under high humidity is slight, and the lowering of the cold water solubility is slight even if the film is stored for a long term. The film is useful as a water-soluble film for various purposes, and is useful for purposes, e.g., a material for packaging (unit-dose packaging) of chemicals such as agricultural  
15 chemicals and detergents, a film for (water pressure) transfer printing, sanitary goods such as sanitary napkin and paper diaper, filth-treating goods such as ostomy bag, medical supplies such as blood-adsorbing sheet, and temporary substrates such as sheet for seedling culture or foundation for embroidery, particularly

packaging of chemicals.

## CLAIMS

1. A polyvinyl alcohol film which dissolves in water at 20°C within 10 minutes, and has an  $\alpha/\beta$  ratio of not more than 10 wherein  $\alpha$  is a storage modulus of the film at 20°C in a dry atmosphere and  $\beta$  is a storage modulus of the film at 20°C and 80 %RH.

2. The film of claim 1, which has a glass transition temperature of not more than 20°C.

3. The film of claim 1, which is prepared by forming a film from a resin composition [I] containing at least two kinds of polyvinyl alcohol resins (A) having different degrees of hydrolysis.

4. The film of claim 3, wherein said resin composition [I] comprises two kinds of polyvinyl alcohol resins (A) having different degrees of hydrolysis, and the difference in degree of hydrolysis between a polyvinyl alcohol resin (a1) having a lower degree of hydrolysis and a polyvinyl alcohol resin (a2) having a higher degree of hydrolysis is at least 3 % by mole.

5. The film of claim 4, wherein said polyvinyl alcohol resin (a1) has a degree of hydrolysis of not less than 70 % by mole to less than 82 % by mole, and said polyvinyl alcohol resin (a2) has a degree of hydrolysis of not less than 82 % by mole.

6. The film of claim 4 or 5, wherein the ratio of polyvinyl



alcohol resin (a1) to polyvinyl alcohol resin (a2) is from 50/50 to 90/10 by weight.

7. The film of any one of claims 1 to 6, which further  
5 contains an inorganic powder having an average particle size of 1 to 10  $\mu\text{m}$ .

8. The film of any one of claims 1 to 7, which further  
contains a plasticizer (C).  
10

9. A package of a chemical comprising a polyvinyl alcohol  
film of any one of claims 1 to 8, and a chemical.

10. The package of claim 9, wherein said chemical  
15 charged is a liquid at ordinary temperature.

# ABSTRACT

A polyvinyl alcohol film which dissolves in water at 20°C within 10 minutes and has an  $\alpha/\beta$  ratio of not more than 10 wherein  $\alpha$  is a storage modulus of the film at 20°C in a dry atmosphere and  $\beta$  is a storage modulus of the film at 20°C and 80 %RH, and which has an excellent cold water solubility and an excellent durability such that the change in appearance of the film under high humidity is slight and the lowering of the cold water solubility is slight even if the film is stored for a long term.